

PRODUCTION OF ALPHA,BETA-UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

Patent Number: JP10045664
Publication date: 1998-02-17
Inventor(s): USHIKUBO TAKASHI; KOYASU YUKIO; NAKAMURA HIROYA; WAJIKI SHIN
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP
Requested Patent: ☐ JP10045664
Application Number: JP19960200752 19960730
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C57/05; B01J23/28; B01J23/652; B01J23/88; C07C51/215
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an α , β -unsaturated carboxylic acid in high yield and high selectivity by the vapor-phase catalytic oxidation of an alkane.
SOLUTION: An alkane of 3-8 carbon atoms is catalytically vapor-phase oxidized in the presence of a catalyst having a composition represented by the formula: $M_a O_b V_b S_b c X_d O_n$ (X represents at least one of elements selected from Nb, Ta, W, Ti, Zr, Cr, Fe, Mn, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, B, In, alkali metals, alkaline earth metals and rare earth metals, when a is defined as 1, $0.1 \leq b < 0.99$, $0.01 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d < 0.89$ where $0.11 \leq (b+c+d) < 1$ n is a value determined by the oxidation state of the other elements).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-45664

(43)公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 57/05		2115-4H	C 0 7 C 57/05	
B 0 1 J 23/28			B 0 1 J 23/28	X
23/652			23/88	X
23/88		2115-4H	C 0 7 C 51/215	
C 0 7 C 51/215			C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-200752

(22)出願日 平成8年(1996) 7月30日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 牛窪 孝

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 小安 幸夫

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 中村 浩也

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法

(57)【要約】

【課題】 アルカンの気相接触酸化により、高収率、高選択率で α , β -不飽和カルボン酸を製造する。【解決手段】 $C_3 \sim C_9$ のアルカンを、下記式(1)の組成を有する触媒の存在下、気相で接触酸化する。 $Mo_a V_b Sb_c X_d O_n \dots (1)$ (式中、XはNb、Ta、W、Ti、Zr、Cr、Fe、Mn、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、B、In、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類から選ばれた元素を表わし、 $a=1$ とすると、 $0.1 \leq b < 0.99$ $0.01 \leq c < 0.9$ $0 \leq d < 0.89$

であり、且つ

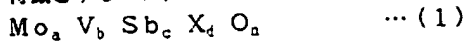
 $0.11 \leq (b+c+d) < 1$

であり、またnは他の元素の酸化状態によって決定される値である)。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数3～8のアルカンを、式(1)の組成を有する触媒の存在下、気相で接触酸化することを特徴とする α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。



(式中、XはNb、Ta、W、Ti、Zr、Cr、Fe、Mn、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、B、In、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類から選ばれた少なくとも1種の元素を表わし、

$a=1$ とするとき、

$$0.1 \leq b < 0.99$$

$$0.01 \leq c < 0.9$$

$$0 \leq d < 0.89$$

であり、且つ

$$0.11 \leq (b+c+d) < 1$$

であり、またnは他の元素の酸化状態によって決定される値である)。

【請求項2】触媒が、バナジウム成分とアンチモン成分とを含む水溶液又は水性スラリーに、モリブデン成分とX成分とを混合したのち水分を除去し、得られた固体を焼成する過程を経て調製されたものであることを特徴とする請求項1記載の α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

【請求項3】触媒が、モリブデン成分とアンチモン成分とを含む水溶液又は水性スラリーに、バナジウム成分とX成分とを混合したのち水分を除去し、得られた固体を焼成する過程を経て調製されたものであることを特徴とする請求項1記載の α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

【請求項4】アルカンがプロパンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法に関するものである。詳しくは、アルカンを原料とする改良された α 、 β -不飽和カルボン酸の製造法に関するものである。アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸類は、各種合成樹脂、塗料、可塑剤などの原料として工業的に重要である。

【0002】

【従来の技術】これら α 、 β -不飽和カルボン酸の製造法としては、従来、プロピレン、イソブテンなどのオレフィンを触媒の存在下で酸素と気相において高温で接触反応させる方法が最も一般的な方法として知られている。一方、プロパンとプロピレンとの間の価格差、あるいはイソブタンとイソブテンとの間の価格差のために、プロパン、イソブタンなどの低級アルカンを出発原料とする気相接触酸化反応により、一段でアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する方

法の開発に関心が高まっている。

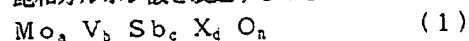
【0003】プロパンの気相接触酸化反応により一段でアクリル酸を製造するための触媒として、Mo-Sb-P-O系触媒(欧州特許第0010902号)、V-P-Te-O系触媒(相ら、Journal of Catalysis, 1986年、Vol. 101, p. 389)、Bi-Mo-O触媒(特開平3-170445号)、ヒリジンで処理されたモリブドリン酸触媒(上田ら、Chemistry Letters, 1995年、p. 541)、Fe-Cs-H-P-V-Mo-O系触媒(水野ら、Applied Catalysis A: General, 1995年、Vol. 128, p. L165)等が知られている。またイソブタンの気相接触酸化反応により一段でメタクリル酸を製造する触媒として、P-Mo-V-O触媒(特開平2-42032号)および関連する触媒(特開平2-42033号、特開平4-59738号など)、Cs-Ni-H-P-Mo-O触媒(水野ら、Journal of Chemical Society Chemical Communication, 1994年、p. 1411)、アンモニウムおよびカリウムを含むモリブドリン酸触媒(F. Cavaniら、Catalysis Letters, 1995年、Vol. 32, p. 215)などが知られている。これらのほか、本発明者らもMo-V-Nb-Te-O系触媒(特開平6-279351号、特開平7-10801号)等を報告している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法は目的とする α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率が低く、更なる改良が望まれている。また、触媒によっては、使用中に構成元素が揮散し触媒性能が劣化するという問題もある。本発明はこれらの問題点を解決しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記式(1)の組成を有する触媒の存在下に、炭素数3～8のアルカンを気相で接触酸化することにより、 α 、 β -不飽和カルボン酸を製造することができる。



(式中、XはNb、Ta、W、Ti、Zr、Cr、Fe、Mn、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、B、In、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類から選ばれた少なくとも1種の元素を表わし、 $a=1$ とするとき、

$$0.1 \leq b < 0.99$$

$$0.01 \leq c < 0.9$$

$$0 \leq d < 0.89$$

であり、且つ

$$0.11 \leq (b+c+d) < 1$$

であり、また、nは他の元素の酸化状態によって決定さ

れる値である。)

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる式(1)で表わされる組成を有する触媒において、Xとしては、Nb, Ta, W, Ti, Zr, Cr, Fe, Mn, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, B, In, アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類の中から選ばれた1種又は2種以上の元素が用いられるが、好ましくはNb, Ta, W, TiおよびCeから選ばれた元素が用いられる。特に好ましいのはNb, Ceである。

【0007】また、式(1)のa, b, cおよびdは、それぞれ、 $a=1$ とするとき、 $0.1 \leq b < 0.99$ 、 $0.01 \leq c < 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.89$ であり、且つ $0.11 \leq (b+c+d) < 1$ である。好ましくは $0.1 \leq b < 0.6$ 、 $0.05 \leq c < 0.4$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.6$ である。また、 c/b は好ましくは0.8以下、特に好ましくは0.01~0.7である。

【0008】本発明で用いる上記の触媒は、触媒と同じ金属元素組成を有する触媒前駆体を先ず調製し、次いでこれを焼成することにより調製できる。触媒前駆体の調製は、通常は触媒と同じ金属元素組成となるように各成分を混合して水溶液又は水性スラリーを形成し、次いでこれから水分を蒸発させることにより行なわれる。通常はバナジウム成分とアンチモン成分とを含む水溶液ないしは水性スラリーに、モリブデン成分とX成分とを混合して触媒と等しい金属組成としたのち、水分を蒸発させて除去する方法、又はモリブデン成分とアンチモン成分とを含む水溶液ないしは水性スラリーにバナジウム成分とX成分とを混合する方法が用いられる。

【0009】触媒調製に用いるバナジウム化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、 VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ などが用いられる。モリブデン化合物としては、モリブデンアセチルアセトナート、パラモリブデン酸アンモニウムなどが用いられる。アンチモン化合物としては三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、 SbOCl 、 SbCl_3 などが用いられる。同様にXで表わされる元素の化合物も、常用の種々のものが用いられる。例えばニオブ化合物としては、シウ酸ニオブアンモニウム、 Nb_2O_5 、 NbCl_5 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ などが用いられ、セリウム化合物としては水酸化セリウムなどが用いられる。

【0010】これらの各成分から触媒前駆体を調製するに際し、前述の先ずバナジウム成分とアンチモン成分との水溶液ないしは水性スラリーを調製し、これにモリブデン成分とX成分とを添加する場合には、バナジウム成分として5価のバナジウムのオキソアニオンを生ずるバナジウム化合物を用い、アンチモン成分として3価のアンチモン化合物を用いるのが好ましい。これによりバナジウムの一部が還元され、かつアンチモンの一部が5価に酸化された触媒前駆体が得られる。また、モリブデン

成分とアンチモン成分との水溶液ないしは水性スラリーにバナジウム成分とX成分とを添加する場合には、モリブデン成分として6価のモリブデンのオキソアニオンを生ずるモリブデン化合物を用い、アンチモン成分として3価のアンチモン化合物を用いるのが好ましい。これによりモリブデンの一部が5価に還元されアンチモンの一部が5価に酸化された触媒前駆体が得られる。

【0011】なお、触媒前駆体の調製に際しては、各成分は溶液として存在していてもよく、また一部は固体のまま、すなわち懸濁していてもよい。難溶性の化合物を溶解させるには、酸やアルカリを用いたり、50~90℃程度に加熱して溶解を促進することができる。このようにして調製される水溶液ないしは水性スラリーの濃度は任意であるが、原料化合物の濃度として通常5~60重量%、好ましくは10~30重量%である。この水溶液ないしは水性スラリーから水分を蒸発させて除去すると、触媒前駆体が得られる。水分の除去は、蒸発乾燥法、噴霧乾燥法、減圧乾燥法など任意の方法で行なうことができる。

【0012】なお、本発明で用いる触媒は担体に担持させて用いることもできる。担体は、触媒前駆体を調製する水溶液ないしは水性スラリーに添加するのが好ましい。担体としてはシリカ、チタニア、珪藻土など、アルミニウムを実質的に含まないものを用いるのが好ましい。本発明で用いる触媒の調製に際しては、担体としてでもアルミニウムを用いると、触媒活性が阻害される。従来、バナジウム及びアンチモンを必須成分とする触媒では、アルミナが担体として好ましいとされており、その理由としてアルミニウムが活性成分の一部を形成することが想定されていた。従って、本発明で用いる触媒は、バナジウム及びアンチモンを必須成分とはするものの、従来の触媒とは活性成分が異なるものと考えられる。

【0013】触媒前駆体は次いで焼成して触媒とする。焼成は通常350~700℃、好ましくは400~700℃で0.5~30時間、好ましくは1~10時間行えばよい。焼成は酸素を含まない雰囲気中で行うのが好ましく、通常は窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中で行われる。また所望ならば真空中で行ってもよい。焼成により触媒前駆体は、各金属成分が酸化物となっている複合酸化物に転化する。なお、焼成に先立ち、触媒前駆体を熱分解させて揮発成分の大部分を除去してもよい。この熱分解は通常は大気中で行われる。

【0014】本発明によるアルカンの接触気相酸化による α 、 β -不飽和カルボン酸の製造は、上述の触媒を用いる以外は常法に従って行われる。アルカンとしては炭素数3~8のものが用いられるが、生成物の用途からしてプロパン又はイソブタンを用いるのが好ましい。特に本発明はプロパンからのアクリル酸の製造に好適である。

【0015】反応に供するガス中のアルカンに対する酸素の比率(モル比)は、通常0.1~10、好ましくは0.1~5である。また、反応に供するガス中には、空間速度やアルカン、酸素の分圧を調整するための希釈剤、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、水蒸気などを存在させるのが好ましい。酸素源としては通常は空気を用いるが、この場合には空気中の窒素がこの希釈剤として作用する。また、水蒸気存在は α 、 β -不飽和カルボン酸の収率、選択率を向上させる効果がある。

【0016】反応は固定床、流動床いずれを用いても行うことができるが、発熱反応なので温度制御の容易な流動床を用いるのが好ましい。反応は通常は大気圧下で行うが、所望ならば若干の加圧又は減圧下で行うこともできる。反応温度は通常300~500℃であるが、350~470℃、特に380~460℃で行うのが好ましい。本発明によれば、このような比較的低い温度において、高収率で目的とする α 、 β -不飽和カルボン酸を製造することができる。空間速度(SV)は通常100~10000 hr⁻¹、好ましくは300~6000 hr⁻¹である。

【0017】本発明の好ましい一態様では、反応器から流出する反応生成ガスから α 、 β -不飽和カルボン酸を回収したのち、未反応のアルカンを含むガスを反応器に循環することにより、 α 、 β -不飽和カルボン酸の最終的な収率を向上させることができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、これらの実施例で用いた触媒は下記の方法により調製した。

【0019】触媒(A)の調製：温水325mlにメタバナジン酸アンモニウム15.7gを溶解し、次いでこれに三酸化アンチモン粉末13.0gを添加した。このスラリーを6時間加熱熟成したのち、これにパラモリブデン酸アンモニウム((NH₄)₈Mo₇O₂₄·4H₂O)78.9gを添加し、更にシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液(ニオブ2.23mol/kgを含有)10gを添加した。このスラリーを加熱して蒸発乾涸させた。得られた固体を空气中で380℃で焼成したのち、打錠成型器で直径5mm、長さ3mmの円柱状に成型した。これを粉砕して16~28メッシュの部分を取得し、これを窒素気流中600℃で2時間焼成し、Mo_{0.1}V_{0.3}Sb_{0.2}Nb_{0.05}O_nなる組成を有する触媒(A)を得た。

【0020】触媒(B)の調製：触媒(A)の調製法において、三酸化アンチモンの量を10.4gとした以外は全く同様にして触媒の調製を行い、Mo_{0.1}V_{0.3}Sb_{0.16}Nb_{0.05}O_nなる組成を有する触媒(B)を得た。

【0021】触媒(C)の調製：温水325mlにメタバナジン酸アンモニウム15.7gを溶解し、次いでこれに三酸化アンチモン粉末9.75gを添加した。このスラリーを6時間加熱熟成したのち、これにパラモリブデン酸アンモニウム78.9gを添加した。約15℃に冷却したのち、これにシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液(ニオブ2.23mol/kgを含有)12g、水酸化セリウム(Ce(OH)₄)1.86g及びシリカの濃度が20重量%のシリカゾル58.6gを添加した。このスラリーを加熱して蒸発乾涸させた。得られた固体を空气中で380℃で焼成したのち、打錠成型器で直径5mm、長さ3mmの円柱状に成形した。これを粉砕して16~28メッシュの部分を取得し、窒素気流中600℃で2時間焼成して、Mo_{0.1}V_{0.3}Sb_{0.15}Nb_{0.05}Ce_{0.02}O_n/SiO₂なる組成を有する触媒(C)を得た。

【0022】実施例1~10

上記で得た触媒を固定床流通型反応器に充填し、これにプロパンを含む原料ガスを供給して、アクリル酸を生成させた。結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

表 1

実施例	触媒		原料ガス		反応温度 (℃)	反応成績		
	種類	使用量(g)	組成**	SV(hr ⁻¹)		プロパン** 転化率(%)	アクリル酸** 選択率(%)	アクリル酸** 収率(%)
1	A	0.55	1:15:14	930	390	47.1	26.6	12.5
2	A	0.55	1:15:0	520	390	38.6	15.0	5.8
3	B	0.55	1:15:14	930	380	49.7	32.4	16.1
4	B	0.55	1:15:14	930	390	57.0	28.0	15.9
5	B	0.55	1:15:14	930	400	64.7	24.3	15.7
6	C	0.15	1: 4: 5	6200	400	8.1	43.2	3.5
7	C	0.15	1: 4: 5	6200	410	12.1	48.8	5.9
8	C	0.15	1: 4: 5	6200	420	12.9	46.5	6.0
9	C	0.15	1: 4: 5	6200	430	18.2	47.8	8.7
10	C	0.15	1: 4: 5	6200	440	22.0	50.9	11.2

*1: プロパン: 空気: 水蒸気のモル比

*2: (消費プロパンのモル数/供給プロパンのモル数) × 100

*3: (生成アクリル酸のモル数/消費プロパンのモル数) × 100

*4: (生成アクリル酸のモル数/供給プロパンのモル数) × 100

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// C07B 61/00

識別記号

300

庁内整理番号

FI

B01J 23/64

技術表示箇所

103X

(72)発明者 和食 伸

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内